

3-426  
**ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Лаборатория ядерных реакций

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Химический факультет

**12-5641**

**Т.С.Зварова**

**ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ  
ВЫСОКОКИПЯЩИХ ХЛОРИДОВ  
МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ**

**Специальность № 084-радиохимия**

Автореферат диссертации на соискание учёной  
степени кандидата химических наук

Дубна 1971

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований.

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук, профессор И.С. Морозов,  
кандидат химических наук Д.Я. Чопоров.

Ведущее научно-исследовательское учреждение: Государственный институт редких металлов (ГИРЕДМЕТ).

Автореферат разослан " " 1971 г.

Защита диссертации состоится на заседании Ученого совета №1 отделения неорганической и аналитической химии химического факультета МГУ. Москва, В-234, МГУ, химический факультет.

О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в газете "Вечерняя Москва".

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Ученый секретарь Совета  
кандидат химических наук

Л.А. Кучеренко

12-5641

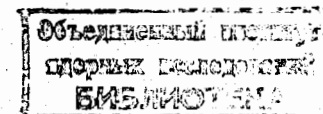
Т.С. Зварова

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ  
ВЫСОКОКИПЯЩИХ ХЛОРИДОВ  
МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ

Специальность № 084-радиохимия

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук

7589 69



# I

Для изучения радиоактивных продуктов ядерных реакций часто очень важна быстрота и универсальность применяемых методов радиохимического анализа. При разработке новых экспрессных методик все большее внимание обращают к процессам, происходящим в газовой фазе, осуществляя разделение, как правило, на хроматографическом принципе. Необычайно эффективный метод газовой хроматографии до сих пор мало применяется для анализа смесей элементов. В основном это связано с недостатком подходящих летучих соединений металлов. В настоящее время в газовой хроматографии металлов используются только два типа веществ: галогениды для элементов IV и более высоких групп Периодической системы и органические хелатные соединения ( $\beta$ -дикетонаты)<sup>1/1</sup> для ряда переходных металлов, в том числе для редкоземельных элементов.

Описанные в литературе методы позволяют работать с галогенидами, прежде всего с хлоридами, температура кипения которых не выше  $350^{\circ}$ . Они не применимы для более чем 40 элементов Периодической системы, имеющих хлориды с температурой кипения от  $500$  до  $2000^{\circ}$ . К этим элементам относятся щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы, многие актиноиды и d-переходные металлы. Кроме того, разрешающая способность, достигнутая в хроматографии хлоридов, пока невысока и поэтому разделение элементов с близкими свойствами затруднено.

При использовании хелатов удалось разделить даже редкоземельные элементы <sup>/2/</sup>. Однако трудность и продолжительность синтеза исходных соединений резко замедляет анализ, несмотря на достаточную быстроту самого хроматографического процесса. Метод пока не применим для следовых количеств.

Необходимо отметить, что предложенные хроматографические методики для хлоридов и дикетонатов направлены на аналитическое применение, в то время как для радиохимии наиболее важно препаративное разделение смеси следовых количеств элементов. Такая задача решается пока практически только с помощью термохроматографии хлоридов на капиллярной колонке с температурным градиентом. Разрешающая способность этого способа разделения очень низка.

Из сказанного видно, что потребность в разработке новых быстрых и универсальных препаративных методов по-прежнему актуальна.

В 1967 году Груэн и Ой <sup>/3/</sup> сообщили, что, воздействуя парами треххлористого алюминия на твердый треххлористый неодим (при температуре 200–800° и давлении хлорида алюминия выше 1,5 ат), они наблюдали резкое возрастание концентрации неодима в газовой фазе вследствие образования летучих комплексов. Дьюинг <sup>/4/</sup> обнаружил существование летучих комплексов хлористого алюминия с рядом дихлоридов металлов в подобных условиях.

Мы поставили своей целью осуществить на основе использования подобного рода комплексных соединений газохроматографическое препаративное разделение металлов, образующих только нелетучие хлориды, при сравнительно низкой температуре колонки. Для этого оказалось необходимым ввести пары хло-

ристого алюминия в качестве компонента газа-носителя, чтобы препятствовать распаду нестойких комплексных молекул. В диссертации отрабатывались соответствующие вопросы техники эксперимента, изучались закономерности хроматографического поведения редкоземельных и актиноидных элементов, а также элементов некоторых других групп, проводились опыты по разделению смесей и по применению метода для решения некоторых практических радиохимических задач.

## II.

### Экспериментальная установка. Постановка опытов <sup>/5,6/</sup>

В результате предварительных исследований была выбрана следующая конструкция аппаратуры и методика проведения опыта.

Система (рис. 1) из термостата 1 и ряда трубчатых печей 2,4,5 создавала нужный температурный режим вдоль стеклянной конструкции 6, состоящей из трех частей разных диаметров, спаянных в одно целое. Собственно хроматографическая колонка представляла собой капилляр или трубку, заполненную насадкой в виде стеклянных шариков. Колонка помещалась в термостате 1. Лодочка 3 с остатком после упаривания в ней солянокислого раствора исследуемых элементов помещалась в зону печи 2, находящейся при температуре 180°. Система продувалась гелием с парами тионилхлорида для хлорирования препарата и обезвоживания всего тракта. Затем в течение нескольких минут пропускался поток гелия, насыщенный до заданной концентрации парами хлористого алюминия при прохождении через слой кристаллического  $AlCl_3$  в трубке 7. После заполнения системы парами хлористого алюминия поток газа останавливался и температура в зоне ло-

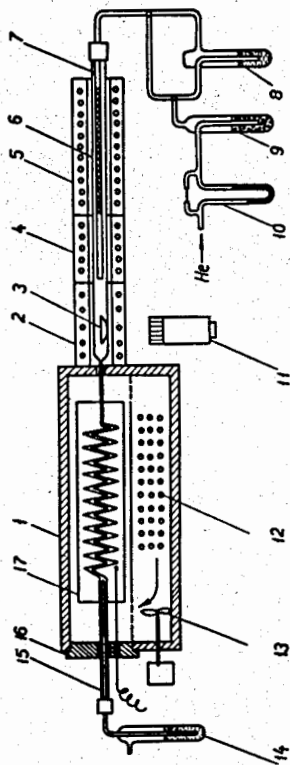


Рис. 1. Хроматографическая аппаратура (объяснения в тексте).

дочки резко поднималась до  $500^{\circ}$ . Затем снова подавался гелий с хлористым алюминием и начиналось хроматографирование. Таким образом, установка отличалась тем, что процессы синтеза комплексов и их хроматографирование осуществлялись в одной и той же системе. Это важно ввиду высокой гидролизуемости хлористых соединений металлов.

Разделяемые соединения на выходе из колонки конденсировались вместе с хлористым алюминием. Хроматограмма снималась отбором порций конденсата с помощью периодически выдвигаемой трубочки 15 и последующим измерением  $\gamma$ -,  $\beta$ -или  $\alpha$ -активности или колориметрическим анализом конденсатов. В случае необходимости проводилась идентификация изотопов по спектрам  $\gamma$ - и  $\alpha$ -излучения.

Для хорошего качества хроматографирования необходимо было сократить время ввода препарата до минимума. При работе с  $\gamma$ -активными изотопами элементов можно было с помощью сцинтилляционного датчика следить за кинетикой ввода препарата в колонку. Оказалось, что при температуре  $500^{\circ}$  - максимально возможной для стеклянной аппаратуры, парциальное давление пара хлористого алюминия ( $p_{Al_2Cl_6}$ ) должно быть около 100 мм рт. ст. или выше. В этих условиях "испарение" образца происходит за 1-3 минуты.

Зависимость времени удерживания на колонке от двух главных параметров - температуры колонки и  $p_{Al_2Cl_6}$  показана на рис. 2. Видно, что в диапазоне 100-200 мм рт. ст. изменение  $p_{Al_2Cl_6}$  слабо влияет на время удерживания, которое в большей степени зависит от температуры колонки. Эта зависимость несомненно отражает не только свойства самих хроматографируемых соединений, но и модифицирующее действие на поверхность стекла

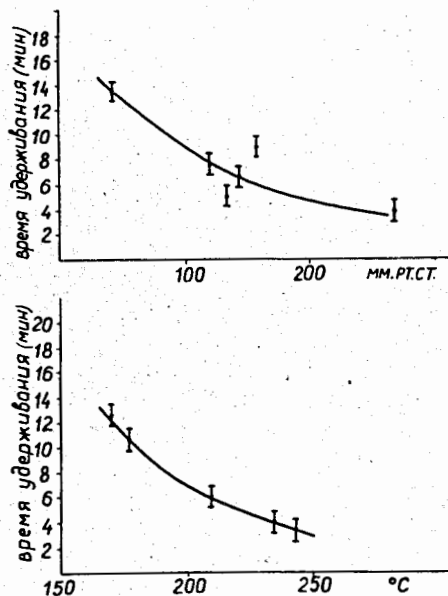


Рис. 2. Зависимость времени удерживания от давления пара хлористого алюминия в газе-носителе (при 230°C) и от температуры колонки (при  $P_{Al_2Cl_6} = 220$  мм рт.ст.).

паров хлористого алюминия<sup>/5/</sup>. Пары  $Al_2Cl_6$  адсорбируясь, снижают теплоту адсорбции хроматографируемых веществ, что приводит к снижению необходимой рабочей температуры колонки и к улучшению воспроизводимости результатов. Хлористый алюминий, по-видимому, в некоторых случаях выполняет и роль хлорирующего агента в дополнение к действию тионилхлорида.

### III.

#### Хроматография хлоридов редкоземельных и актиноидных элементов<sup>/6,7/</sup>

В первую очередь проверялось, является ли комплексообразование с хлористым алюминием общим свойством редкоземельных элементов и можно ли получить летучие комплексы в более мягких условиях (по температуре и давлению паров  $Al_2Cl_6$ ), чем в работе<sup>/3/</sup>. Оценивалась также скорость образования комплексов и их прочность. Опыты, выполненные по отдельности с 13 редкоземельными элементами, показали, что при  $P_{Al_2Cl_6}$  в пределах 50–300 мм рт.ст и при 400–500° хлориды редкоземельных элементов образуют летучие соединения, транспортирующиеся газовым потоком в достаточно широкой области температур – от 150 до 500°. При резком охлаждении потока соединения захватываются конденсатом хлористого алюминия. Особое поведение было отмечено только у европия, который медленно отгонялся с лодочки и распределялся по всему тракту.

Первые опыты по разделению смесей проводились на капиллярной колонке внутренним диаметром 1 мм и длиной всего 2,5 м и, несмотря на это, дали удовлетворительные результаты (рис. 3). Разделение выполнено при 250°,  $P_{Al_2Cl_6} = 90$  мм рт.ст и при расходе гелия 12 мл/мин. Коэффициенты разделения для

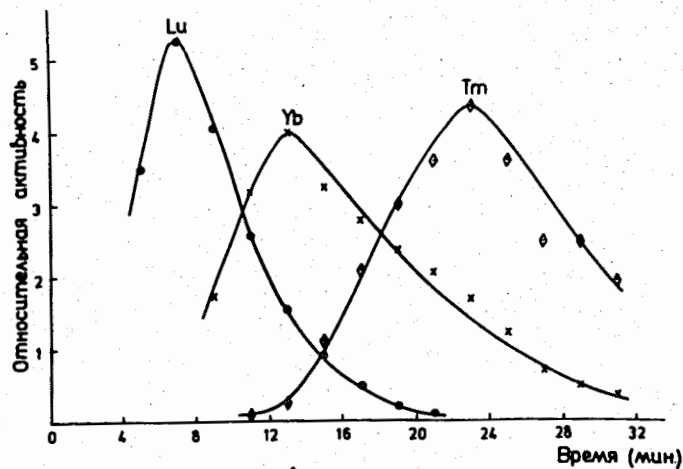
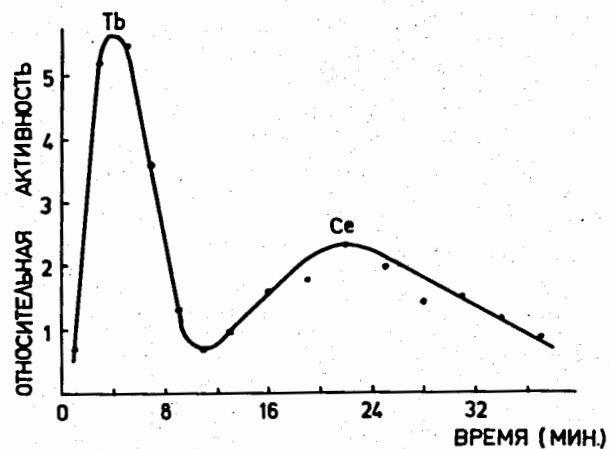


Рис. 3. Разделение смесей лантаноидных элементов на капиллярной колонке длиной 2,5 м. Температура 250°, парциальная упругость пара  $Al_2Cl_6$  - 90 мм рт.ст., расход гелия 12 мл/мин.

трех последних лантаноидных элементов (Tm, Yb, Lu) существенно превосходят коэффициенты разделения для этих элементов в ионообменной хроматографии<sup>/8/</sup> и газовой хроматографии хелатов<sup>/2,9/</sup>.

Были разделены также пары Y-Tb, Sc-Tb, Sc-Y. Видно, что в ряду лантаноидов времена удерживания уменьшаются с увеличением порядкового номера элемента. Скандий и иттрий вымываются из колонки раньше тербия, т.е. в положении тяжелых лантаноидов. Таким образом, летучесть комплексов связана с размером иона металла.

К началу нашей работы в литературе не было никаких данных о взаимодействии хлоридов актиноидов с хлористым алюминием. Нами исследовалось хроматографическое поведение Pa, U, Np, Pu, Am и Cm. Было показано, что при  $p_{Al_2Cl_6} > 100$  мм рт. ст. и при 500° все указанные элементы возгоняются с лодочки и транспортируются газом-носителем при температуре выше 200°.

На основании опытов с отдельными элементами были подобраны условия для разделения смесей. На рис. 4 показана хроматограмма смеси плутоний-амерций-кюри, полученная на капиллярной колонке длиной 10 м. Америций и кюри вымываются в порядке уменьшения атомных номеров позже тербия, т.е. в положении легких лантаноидных элементов. Расположение пика плутония вслед за пиками кюрия и америция при близких коэффициентах разделения соседних элементов указывает на то, что в условиях хроматографического опыта плутоний находится в трехвалентном состоянии. Это согласуется с известной крайней неустойчивостью  $PuCl_4$ .

Времена удерживания Pa, Np и U (рис. 5) очень малы по сравнению с временем удерживания тербия. Высшие хлориды

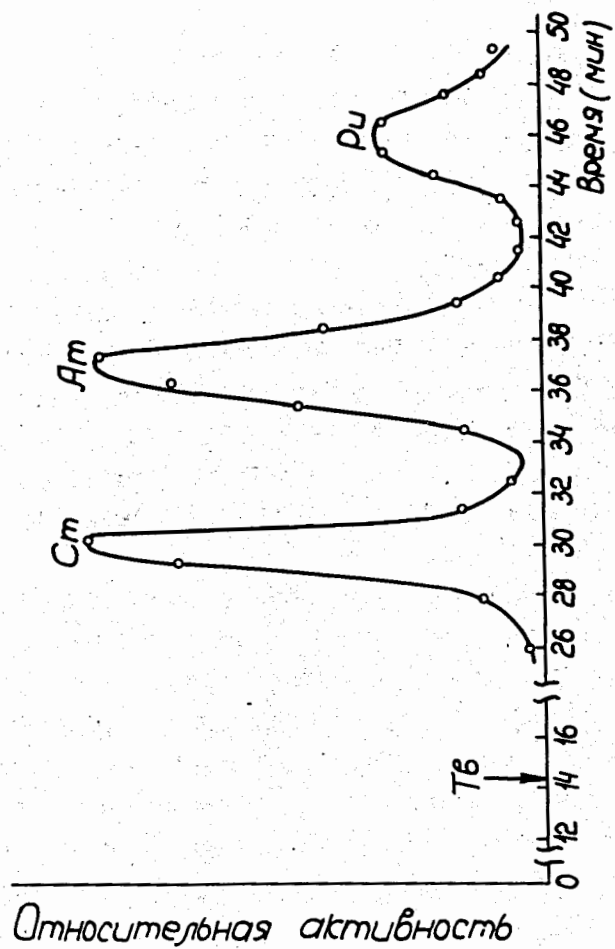


Рис. 4. Разделение смеси Pu, Am, Cm на капиллярной колонке длиной 10 м. Температура 250°, парциальная упругость пара  $Al_2Cl_6$  - 100 мм рт. ст., расход гелия 8 мл/мин.

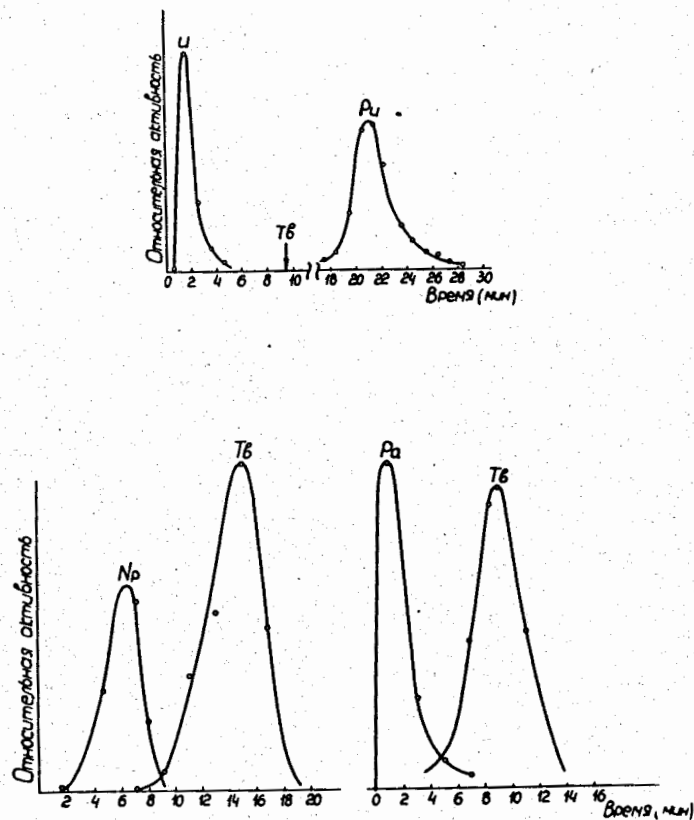


Рис. 5. Хроматограммы актиноидных элементов, полученные на капиллярной колонке длиной 10 м. Температура 250°, парциальная упругость пара  $Al_2Cl_6$  - 100 мм рт. ст., расход гелия 8 мл/мин.



протактиния и урана сами по себе достаточно летучи. Однако при температуре  $500^{\circ}$ , при которой происходит введение пробы, гексахлорид урана должен диссоциировать с образованием тетра-хлорида, который мало летуч. В такой же степени мало летучим является и  $NpCl_4$  - высший известный хлорид нептуния <sup>/10/</sup>. Поэтому, по крайней мере для урана и нептуния, объяснение малых времен удерживания следует искать в особенностях их комплексообразования с хлористым алюминием.

#### IV.

#### Хроматография хлоридов щелочных, щелочноземельных d-переходных металлов и некоторых других элементов <sup>/11/</sup>

После успешных опытов с лантаноидами и актиноидами нами далее исследовалась возможность применения газовой хроматографии с хлористым алюминием в качестве элюента для элементов других групп Периодической системы, образующих только "нелетучие" хлориды (с температурой кипения или возгонки выше  $500^{\circ}$ ). Были проведены опыты с 20 металлами, общий результат которых приведен на рис. 6. Знаком плюс на рисунке отмечены металлы, хлористые соединения которых удалось хроматографировать в условиях наших экспериментов, знаком минус отмечены элементы, которые не удалось наблюдать на выходе из колонки, несмотря на варьирование условий. Кружками обозначены элементы, образующие достаточно устойчивые летучие хлориды, возможность хроматографирования которых не вызывает сомнений.

Как видно из рисунка, можно хроматографировать такие элементы как Ba, Zn, Cd, Tl, Cu, Co, Pd, Rh. Щелочные металлы хроматографировать не удалось, хотя Na, Rb, Cs возгонялись с платиновой (но не со стеклянной) ло-

П	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H							He		
2	Li	Be	• B	• C	N	O	F	Ne		
3	Na-Mg	• Al	• Si	• P	• S	Cl	Ar			
4	K	Ca-Sc	+ Ti	• V	• Cr	Mn-Fe	• Co	+ Ni -		
	+ Cu	+ Zn	• Ga	• Ge	• As	• Se	Br	Kr		
5	Rb-Sr	- Y	+ Zr	• Nb	• Mo	Tc	Ru	- Rh + Pd +		
	- Ag	+ Cd	+ In	• Sn	• Sb	Te	J	Xe		
6	Cs	- Ba	+ La	• Hf	• Ta	• W	• Re	Os	• Ir	• Pt
	• Au	• Hg	+ Tl	• Pb	• Bi	• Po	At	Rn		
7	Fr	Ra	Ac	Ku						

Ce<sup>+</sup> Pr<sup>+</sup> Nd<sup>+</sup> Pm<sup>+</sup> Sm<sup>+</sup> Eu<sup>-</sup> Gd<sup>+</sup> Tb<sup>+</sup> Dy<sup>+</sup> Ho<sup>-</sup> Er<sup>-</sup> Tm<sup>+</sup> Yb<sup>+</sup> Lu<sup>+</sup>

Th<sup>+</sup> Pa<sup>+</sup> U<sup>+</sup> Np<sup>+</sup> Pu<sup>+</sup> Am<sup>+</sup> Cm<sup>+</sup> Bk<sup>+</sup> Cf<sup>+</sup> Es<sup>-</sup> Fm<sup>-</sup> Md<sup>-</sup>

Рис. 6. Сводная таблица полученных результатов. Знаком плюс (+) отмечены элементы, которые хроматографировались при  $< 250^{\circ}$  и  $p_{Al_2Cl_6} \approx 200$  мм рт.ст. Знаком минус (-) отмечены элементы, хроматографировать которые в тех же условиях не удалось. Кружками отмечены элементы, имеющие летучие хлориды.

дочки и переносились на некоторое расстояние в зоне с температурой около  $500^{\circ}$ . Аналогичное поведение было отмечено у Ca и Sr. В случае Ag наблюдалось некоторое уменьшение активности в лодочке, но она обнаруживалась в непосредственной близости на стенках трубки. Опыты с Mn и Ni проводились со стабильными изотопами в количествах около 5 мг на насадочной колонке. После 20-минутного опыта в стандартных условиях указанные элементы в конденсате хлористого алюминия не были обнаружены. Не замечена летучесть и у соединений хрома.

Данные по отдельным элементам позволили разделить некоторые смеси. На рис. 7 показано разделение смеси миллиграммовых количеств меди с микроколичествами цинка и кобальта. Были разделены также смеси In - Zn, In - Tь, Ga - Tl. С успехом разделялись классические пары  $^{90}\text{Y} - ^{90}\text{Sr}$  и  $^{140}\text{Ba} - ^{140}\text{La}$ .

В качестве другого примера практического использования метода приводится результат опыта со смесью продуктов облучения ниобиевой мишени ионами  $^{22}\text{Ne}$  (рис. 8). Элементы Ru, Tc, Ag остаются на лодочке, Pd, In, Rh вымываются сразу за свободным объемом, Cd выделяется в отдельную фракцию. На этой хроматограмме также видно, что элементы Mo и Nb, имеющие летучие хлориды, в присутствии хлористого алюминия быстро проходят через колонку.

В результате были проведены опыты почти со всеми элементами, образующими нелетучие хлориды.

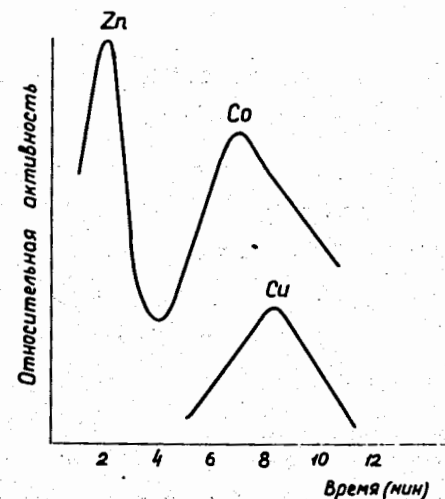


Рис. 7. Разделение смеси цинк, кобальт, медь на насадочной колонке при  $200^{\circ}$ , расход гелия 22 мл/мин.

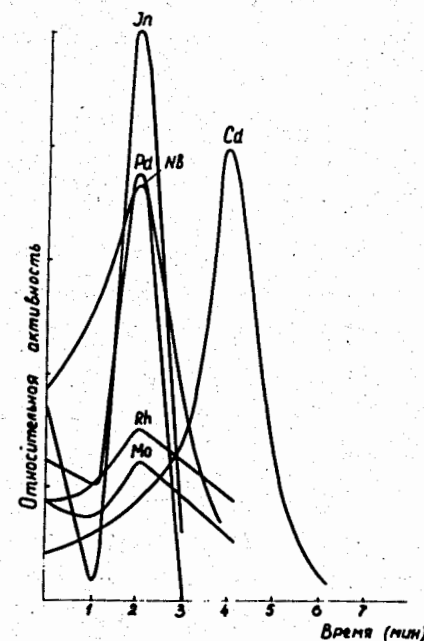


Рис. 8. Разделение смеси элементов после облучения ниобиевой фольги ионами неона-22. Капиллярная колонка длиной 10 м., температура  $160^{\circ}$ , расход гелия 8 мл/мин.

Комплексы хлористого алюминия и хроматография  
нелетучих хлоридов, Обсуждение /6,7,11/

Изучению комплексов с хлористым алюминием в газовой фазе посвящены лишь единичные работы самого последнего времени. Мы привлекали для обсуждения состава газообразных комплексов и их роли в хроматографии также более многочисленные данные о комплексобразовании хлористого алюминия в твердой фазе и в расплавах. При этом мы исходили из представлений Новикова /12/, который показал, что в общем случае при переходе в пар комплекс может стабилизироваться: за счёт баланса энергий сублимации исходных бинарных хлоридов и комплексного хлорида, энтальпия диссоциации газообразного комплекса на газообразные составляющие может превышать энтальпию диссоциации этого же комплекса в твердой фазе на твердые компоненты.

Для щелочных металлов известны кристаллические соединения состава  $MAlCl_4$ , которые плавятся без разложения. В твердой фазе и в расплаве существуют ионы  $M^+$  и тетраэдрические ионы  $AlCl_4^-$ , а в расплавах с избытком  $Al_2Cl_6$  были обнаружены также ионы  $Al_2Cl_7^-$ . Однако полагают, что при испарении соединений  $MAlCl_4$  в газовой фазе имеются только молекулы такого же состава. Их структура скорее всего аналогична строению газообразных молекул  $NaAlF_4$ , в которых атом Na находится против грани тетраэдра  $AlF_4^-$  /13/. Давление пара хлороалюминатов щелочных металлов, измеренное Морозовым и др. /14/ в условиях наших опытов ( $\approx 300^\circ$ ), достигает  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  мм рт.ст. Неудача попытки хроматографирования щелочных металлов объясняется, по-видимому, такой низкой летучестью комплексов типа

$MAlCl_4$  и свидетельствует, в свою очередь, о том, что нет комплексов с эффективной экранировкой полярной связи между металлом и хлороалюминатным ионом. Чтобы добиться подходящего времени удерживания, необходимо, очевидно, поднять температуру колонки выше  $400^\circ$ .

Щелочноземельные и d-переходные металлы обнаруживают весьма различное хроматографическое поведение. Для многих из них известны твердые соединения стехиометрического состава  $M(AlCl_4)_2$ . В расплавах с избытком  $Al_2Cl_6$  на примере кобальта обнаружены /15,16/ также молекулы строения  $M(AlCl_4)(Al_2Cl_7)$  и  $M(Al_2Cl_7)_2$  и доказано, что в них имеется октаэдрическое окружение атома кобальта атомами хлора. Семенов и др. /17/ впервые наблюдали комплексы в парах масс-спектрометрическим методом. Они обнаружили  $BeAlCl_5$  и предположили возможность существования  $Be(AlCl_4)_2$ . Дьюинг /18/, на основании тензиметрических исследований пришел к выводу, что дихлориды металлов образуют в парах главным образом  $M(AlCl_4)_2$  и в меньшей степени  $M(AlCl_4)(Al_2Cl_7)$ . В одинаковых условиях концентрация комплексных молекул в газовой фазе возрастает, согласно этому автору, в ряду  $Ni < Ca < Mn < Co < Cd < Zn$ . В наших опытах  $Ni$ ,  $Ca$ ,  $Mn$  не вымывались из колонки, а время удерживания хроматографирующихся элементов уменьшалось в ряду  $Co > Cd > Zn$ . Таким образом, хроматографическое поведение сопоставимо с эффективной летучестью комплексов  $M(AlCl_4)_2$ .

Основными закономерностями поведения редкоземельных элементов является уменьшение времени удерживания с уменьшением радиуса иона и особое поведение европия. К началу нашей работы не было количественных данных о составе газообразных комплексов  $AlCl_3$  с  $LnCl_3$ , тогда как известные комплексы

с другими элементами представляли собой соединения типа  $MAlCl_{3+x}$  (где  $M=Be^{II}, Fe^{III}, Na^I$ ). По аналогии мы предположили, что имеем дело с молекулами состава  $LnAlCl_6$ , тем более что существуют твердые соединения этого состава<sup>/19/</sup>. Если структура таких молекул близка к строению  $Al_2Cl_6$ <sup>/20/</sup> (два тетраэдра с общим ребром), то вполне объяснимо увеличение летучести комплекса по мере уменьшения радиуса иона лантаноида. Отличие европия объяснялось нами тем, что  $EuCl_3$  легко отщепляет хлор с образованием  $EuCl_2$ . Последний в отличие от трихлоридов лантаноидов не димеризуется в парах<sup>/20/</sup>, что, согласно Новикову<sup>/12/</sup>, вообще свидетельствует о малой склонности соединения к комплексообразованию.

С другой стороны,  $Eu^{II}$  по химическим свойствам близок к щелочноземельным металлам и по величине ионного радиуса  $Eu^{+2}$  находится между  $Sr^{+2}$  и  $Ba^{+2}$ . Учитывая систематическое изменение хроматографического поведения с изменением ионного радиуса в группе лантаноидных элементов, можно ожидать, что хроматографические свойства европия являются промежуточными по отношению к стронцию и барию.

До сих пор, однако, нет никаких прямых указаний на существование молекул  $LnAlCl_6$ . Авторы появившейся позже работы<sup>/21/</sup> пришли к выводу, что при давлении паров  $Al_2Cl_6$  выше 1,5 ат хлорид неодима образует комплексы состава  $Nd(AlCl_4)_3$  и  $Nd(AlCl_4)_2(Al_2Cl_7)$ . В то же время расчёт по уравнениям из этой работы приводит к значительно меньшим значениям концентрации комплексов в газовой фазе в условиях наших опытов, чем величина, которая имела место на опыте при работе с миллиграммовыми количествами лантаноидов. Поэтому вопрос о летучести комплексов, содержащих менее трех единиц  $AlCl_3$  на  $LnCl_3$ , и их роли в хроматографии требует дальнейшего изучения.

В случае актиноидных элементов полученные данные для  $Pu, Am, Cm$  являются первым экспериментальным свидетельством того, что трехвалентные трансурановые элементы образуют с хлористым алюминием комплексы такого же типа, как и трихлориды лантаноидов. Малое время удерживания урана и нептуния указывает на образование другого рода комплексов. В случае  $UCl_4$  Грузин и Макбет<sup>/22/</sup> недавно обнаружили комплексы  $UCl_2(AlCl_4)_2$ , которые при равных условиях обладают существенно большей эффективной летучестью, чем комплексы хлористого неодима. Это может служить объяснением наших хроматографических данных.

Вследствие разнообразия возможного состава комплексов трудно ожидать простой зависимости хроматографического поведения разных элементов от каких-либо свойств их хлоридов. Тем не менее была обнаружена определенная корреляция между способностью к хроматографированию, т.е. летучестью комплекса и летучестью простого хлорида металла. Из этой зависимости существуют два основных исключения: легко хроматографируются барий и редкоземельные элементы, которые образуют чрезвычайно нелетучие хлориды. В пределах групп химически родственных элементов такое соотношение выполняется лучше. Барий, однако, и здесь представляет исключение. Объяснение различных явлений следует искать, по-видимому, в количественном и пространственном строении комплексов. С возрастанием числа ионов  $AlCl_4^-$  или  $Al_2Cl_7^-$  в молекуле (максимально возможное число их определяется валентностью металла) летучесть комплекса должна расти благодаря уменьшению сил межмолекулярного притяжения вследствие экранирования атома металла хлороалюминатными лигандами. Определенную роль может играть также простран-

ственная ориентация лигандов, которая зависит от координационного числа металла.

Хотя имеющиеся данные о составе комплексов в общем не противоречат результатам хроматографических опытов и в некоторых случаях наблюдается соответствие, желательно иметь гораздо больше сведений о комплексах, полученных с помощью различных физико-химических методов.

#### В ы в о д ы

1. Предложен и проверен принципиально новый способ разделения смесей металлов - газоадсорбционная хроматография хлоридов с использованием паров  $Al_2Cl_6$  в качестве компонента газа-носителя. Этот принцип позволяет заметно снизить температуру колонки при хроматографировании летучих хлоридов благодаря динамической модификации поверхности колонки адсорбирующимся хлористым алюминием и, что более важно, в ряде случаев благодаря образованию летучих комплексов хлоридов металлов с хлористым алюминием удается хроматографировать при невысокой температуре элементы, хлориды которых имеют температуру кипения вплоть до  $2000^\circ$ .

2. Создана простая по конструкции хроматографическая установка со стеклянной капиллярной или насадочной колонкой с учётом технологических особенностей опытов с легко гидролизующимися хлоридами. Аппаратура позволяет проводить синтез комплексных хлоридов в процессе введения пробы и препаративное разделение смесей с отбором 20 фракций в опыте. Могут быть разделены как следовые, так и весовые (порядка миллиграммов) количества элементов.

3. В опытах со Sc, Y и 10 лантаноидными элементами экспериментально доказано, что образование летучих комплексов с треххлористым алюминием не является особенностью  $NdCl_3$ , а является общим свойством редкоземельных элементов, причем в ряду лантаноидов с ростом атомного номера летучесть комплексов возрастает. Осуществлено газохроматографическое разделение этих комплексов при температуре  $\leq 250^\circ$  и при парциальном давлении пара  $Al_2Cl_6$  в газе-носителе 90-200 мм рт.ст. Коэффициенты разделения самых тяжелых лантаноидов, которые вымываются из колонки первыми, превосходят коэффициенты разделения, достигнутые при ионообменной хроматографии.

4. Впервые экспериментально доказано существование летучих комплексов с хлористым алюминием для хлоридов U, Np, Pu, Am и Cm и осуществлено их хроматографическое разделение. Качественное разделение Am-Cm достигнуто при эффективности колонки в 150 теоретических тарелок.

5. Исследована возможность хроматографирования 20 элементов других групп, образующих только мало летучие хлориды. Из них удалось хроматографировать Ba, Tl, Zn, Cd, Pd, Co, Cu, Rh, что во всех случаях (за исключением Cd) является первым случаем хроматографирования неорганических соединений этих элементов в газовой фазе, а для Ba и Tl вообще первым газохроматографическим методом.

6. На примере Tl определена зависимость времени удерживания от температуры колонки и от парциального давления паров  $Al_2Cl_6$  в газе-носителе.

7. Показана применимость метода для решения практических задач: разделение пар Sr-Y, Ba-La, анализ смесей продуктов ядерных реакций.

8. Результаты хроматографических опытов сопоставляются с имеющимися данными о комплексообразовании хлористого алюминия в парах, а также в твердой и жидкой фазе.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах /5-7, 11/ и докладывалось на Рабочем совещании по радиохимии (Дубна, 1968) и Международном семинаре по радиохимии (Дубна, 1970).

#### Л и т е р а т у р а

1. Р. Мошьер, Р. Сиверс. Газовая хроматография хелатов металлов. Мир., М., 1967.
2. K.J. Eisentraut, R.E. Sievers. J.Am.Chem.Soc., 87, 5254 (1965).
3. D.M. Gruen, H.A. Oye. Inorg.Nucl.Chem.Lett., 3, 453 (1967).
4. E.W. Dewing. Nature, 214, 483 (1967).
5. Т.С. Зварова, Ю.Т. Чубурков, И. Звара. Сообщение ОИЯИ, Р6-4130, Дубна, 1968.
6. T.S. Zvarova, I. Zvara. J. Chromat., 44, 604 (1969). Препринт ОИЯИ Р12-4504, Дубна, 1969.
7. T.S. Zvarova, I. Zvara, J. Chromat., 49, 290 (1970). Препринт ОИЯИ Р6-4911, Дубна, 1970.
8. И. Брандштетт, Т.С. Зварова, М. Крживанек, Я. Малы. Радиохимия, 5, 694 (1963).
9. T. Shigematsu, M. Matsui, K. Utsunomija. Bull.Chem.Soc. Jap., 42, 1278 (1969).
10. Д.Я. Чопоров, Э.Г. Чудинов. Радиохимия, 10, 221 (1968).
11. Т.С. Зварова, И. Звара. Сообщение ОИЯИ Р6-5410, Дубна, 1970.

12. Г.И. Новиков. Сб. Проблемы современной химии координационных соединений. Изд. ЛГУ 1966., вып. 1, стр. 28.
13. В.П. Спиридонов, Е.В. Ерохин. ДАН, 180, 161 (1968).
14. И.С. Морозов, Д.Я. Толтыгин. Изв. АН сер. хим., 11, 1920 (1959).
15. H.A. Oye, D.M. Gruen. Inorg.Chem., 3, 835 (1964).
16. H.A. Oye, D.M. Gruen. Inorg.Chem., 4, 1173 (1965).
17. К.Н. Семененко, Т.Н. Наумова, Л.Н. Горохов, А.В. Новоселова. ДАН, 154, 648 (1964).
18. E. Dewing. Met.Trans., 1, 2169 (1970). Chem.Abstr., 73, 81315 (1970).
19. Д.В. Дробот, В.Г. Коршунов, Л.М. Новикова. Изв.высш.уч. зав.Хим.-хим. технол., 12, 6 (1969).
20. J.W. Hastie, P. Ficalora, S.L. Margrave. J. Less Comm.Met., 14, 83 (1968).
21. H.A. Oye, D.M. Gruen. J.Am.Chem.Soc., 91, 2229 (1969).
22. D.M. Gruen, R.L. McBeth. Inorg.Chem., 8, 2625 (1969).

Рукопись поступила в издательский отдел  
24 февраля 1971 года.